

# TiO<sub>2</sub> efficiency in coatings: products and techniques for opacity optimisation

## Efficienza dell'uso di TiO<sub>2</sub> nei prodotti vernicianti: prodotti e tecniche per ottimizzare l'opacità

Paul F Dietz - FP PIGMENTS, Riccardo Sangiorgio - S.I.R.I.



R. Sangiorgio



### INTRODUCTION

For those who have been in the Coatings industry for long enough, the rollercoaster ride of TiO<sub>2</sub> price comes as no surprise. That said, the days of an even 10-year cycle in price have changed to shorter periods of high price (often painfully high) followed by longer periods of relatively low price (painful for the suppliers).

Even when relatively “cheap”, TiO<sub>2</sub> continues to be one of the most expensive raw materials in a coating and so ensuring that the pigment you buy is used correctly and efficiently remains a crucial business objective. Titanium

Fig. 1 Example of PH range during the paint manufacturing

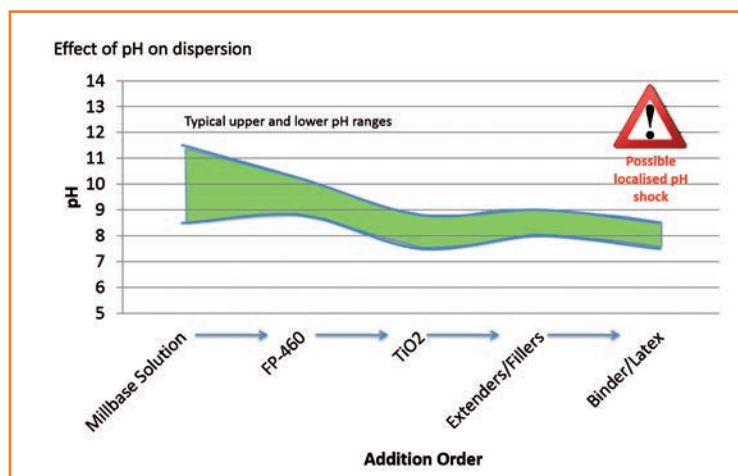


Fig. 1 Esempio del profilo di pH durante la produzione della vernice



### INTRODUZIONE

Per coloro che hanno lavorato nell'industria del Coating per abbastanza tempo, l'effetto altalena del prezzo del TiO<sub>2</sub> non costituisce una sorpresa. Anche quando è relativamente "a buon mercato", il TiO<sub>2</sub> continua a essere una delle materie prime più costose in un prodotto verniciante e quindi garantire che il pigmento che si acquista venga utilizzato correttamente ed efficacemente rimane un obiettivo cruciale.

Il biossido di titanio è il pigmento bianco più efficace, inerte e non tossico per generare coprenza. Non vi è alternativa al TiO<sub>2</sub> se si desidera il livello di prestazione più elevato, tuttavia può essere spesso impiegato non efficientemente, in particolare nelle pitture all'acqua.

Anche se non sarà possibile coprire in un solo articolo tutti gli aspetti della dispersione, della stabilizzazione e delle interazioni del TiO<sub>2</sub>, vi sono alcuni concetti di base che dovrebbero aiutarvi ad ottenere il massimo dal vostro investimento.

### TiO<sub>2</sub>: SELEZIONE DEL TIPO PIÙ ADATTO

Il biossido di titanio è disponibile in due forme commerciali, rutilo e anatasio.

Di solito la scelta è semplice, se si cerca maggior opacità, la si trova nella forma di cristallo rutilo. La forma rutilo costituisce la parte più elevata delle vendite del biossido di titanio.

L'Anatasio è utilizzato principalmente per carta, applicazioni



Dioxide pigment is by far the most effective white, inert, non-toxic pigment for producing opacity. There is no alternative to TiO<sub>2</sub> if you want the highest performance levels, however it can often be inefficient in use, particularly in waterborne coatings<sup>1</sup>. While it would not be possible in just a few pages to cover all aspects of TiO<sub>2</sub> dispersion, stabilisation and interactions there are a few “basics” that should help you get the most from your investment.

#### TiO<sub>2</sub>: SELECTION

Titanium Dioxide comes in two commercial forms, rutile and anatase. Usually your choice is simple, if you need the highest opacity then this is offered by the rutile crystal form and rutile forms by far the largest proportion of TiO<sub>2</sub> sales. Anatase is used mainly for paper, speciality plastics and textile applications as well as some UV cure systems but can also be found in some “self-cleaning” paints and cheaper interior-only applications. Having selected your base crystal, you then need to consider the coating type and level; this is where the skill of the producer



*speciali per materie plastiche, nel tessile, nonché alcuni sistemi di reticolazione a raggi UV. Una volta selezionato il tipo di cristallo da utilizzare, bisogna considerare il tipo di prodotto verniciante e la concentrazione necessaria. Qui sta l'abilità del formulatore nel ricercare l'equilibrio tra costi e proprietà.*

#### DISPERSIONE DEL PIGMENTO

*Una volta scelto il grado di pigmento (o più probabilmente due o tre gradi "intercambiabili") in base allo scopo finale, si deve trasformare una polvere coesa e asciutta in un prodotto verniciante ben disperso e stabile.*

#### SISTEMI A BASE ACQUA

*Nelle pitture a base acqua, i pigmenti vengono dispersi nell'acqua e non sono normalmente rivestiti dal legante. Questa differenza significa che debba essere profusa maggior attenzione nella stabilizzazione del pigmento e soprattutto nella prevenzione, per quanto possibile, della*



lies and balance of properties begins.

**PIGMENT DISPERSION**

So having chosen your pigment grade (or more likely your two or three “interchangeable” grades) to suit your end purpose you now need to transform the cohesive, dry powder into a well dispersed and stable coating dispersion.

**WATERBASED SYSTEMS**

In waterbased coatings, the pigments are dispersed into the water and are not normally coated by the binder. This difference means more attention needs to be given to the pigment stabilisation and in particular the prevention, as far as is possible, of pigment flocculation.

**THE ROLE OF PH AND SURFACE CHARGE**

In waterbased systems Titanium Dioxide pigments will develop a certain surface charge dependent upon the surface treatment and pH of the dispersion. Most commercial TiO<sub>2</sub> grades will also exhibit a point of zero surface charge, the isoelectric point (i.e.p.). To achieve fast and efficient dispersion in most waterbased coatings it is essential that the pH of the millbase is high enough to maintain a negative surface charge and that once dispersed the pH is not allowed to drop to a level close to, or below, the pigment’s i.e.p. If the pH is at or is close to the pigment i.e.p. it will be harder to disperse the pigment and difficult to prevent flocculation. This effect should also be considered when letting down the millbase with binder (Fig. 1). A low pH binder added to the millbase can cause localised pH shock causing the TiO<sub>2</sub> to pass through its i.e.p. and flocculate. Such an effect can reduce the final opacity significantly and also introduce product performance inconsistencies.

**DISPERSANTS AND DISPERSANT REQUIREMENTS**

The range of available dispersants is as diverse. Choosing the right dispersant can only come after many tests and trials. To simplify matters here, the typical dispersants used for TiO<sub>2</sub> will be split into two basic types – those that provide charge stability (usually anionic) and those that provide steric stability, often both types are found in formulations. Getting the right amount of dispersant is critical, with over-dosing often

Fig. 2 Dispersant Demand Determination for two dispersants

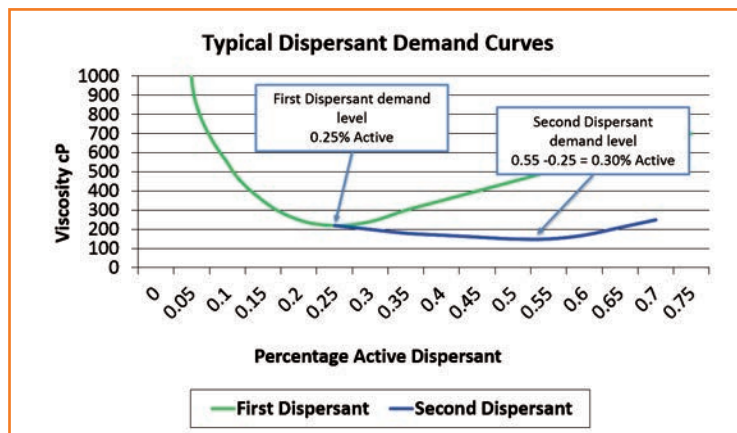


Fig. 2 Determinazione della concentrazione di disperdente necessario per due diversi disperdenti



flocculazione del pigmento.

**IL RUOLO DEL PH E DELLA CARICA DI SUPERFICIE**

Nei sistemi a base di acqua i pigmenti di Biossido di Titanio svilupperanno una certa carica di superficie dipendente sia dal trattamento superficiale del TiO<sub>2</sub> che dal pH della dispersione.

La maggior parte dei gradi commerciali di TiO<sub>2</sub> possiede sulla superficie un punto a carica zero, il

punto iso-elettrico (i.e.p.).

Per ottenere una dispersione rapida ed efficiente, è fondamentale che il pH della miscela base sia abbastanza elevato e che una volta disperso il TiO<sub>2</sub> non si faccia scendere il pH a un livello prossimo o inferiore all’i.e.p. del pigmento.

Se il pH si trova intorno al livello dell’i.e.p. del pigmento, sarà più difficile disperdere il pigmento ed impedirne la flocculazione. Questo effetto deve essere considerato anche durante la fase di aggiunta del legante (Fig. 1).

Un legante a basso pH aggiunto alla miscela base può causare una diminuzione istantanea localizzata del pH portando il TiO<sub>2</sub> verso il suo i.e.p. e flocculare. Tale effetto può ridurre significativamente la coprenza e causare un calo nelle prestazioni del prodotto finito.

La scelta più diffusa per la dispersione e la stabilizzazione dell’emulsione si basa sull’impiego di disperdenti commerciali piuttosto che sulla carica intrinseca della superficie del pigmento, ma è bene conoscere questi aspetti per scegliere il disperdente più appropriato.

**DISPERSANTI E REQUISITI DI DISPERSIONE**

La gamma di disperdenti sul mercato è molto varia, la scelta del giusto disperdente può arrivare solo dopo numerosi test e prove.

Per semplificare, i disperdenti tipici utilizzati per TiO<sub>2</sub> sono suddivisi in due categorie: quelli che forniscono la stabilità di carica (generalmente anionica) e quelli che forniscono stabilità sterica.

Spesso entrambi i tipi sono presenti nelle formulazioni, ed è fondamentale calcolare la giusta dose di disperdente. Il sovradosaggio è altrettanto negativo quanto il

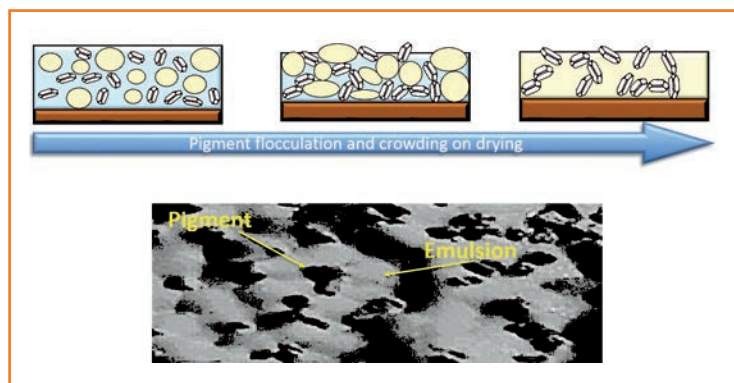


just as bad as under-dosing. The usual method employs the addition of dispersant to a millbase of water and pigment and the monitoring of viscosity. Small incremental additions of dispersant are made to the millbase between short periods of high speed milling and the viscosity measured. The procedure is continued until three points of equal viscosity are measured or until the viscosity begins to rise. The point of lowest viscosity is deemed to indicate the dispersant demand for that combination of dispersant and pigment. In normal circumstances the figure arrived at is doubled to give the active level of dispersant required in the formulation. This doubling of the dispersant demand takes into account the additional dispersant requirements of the extenders, binder and additives. Typically a formulation would be expected to have between 0.5 and 1.0% active dispersant on the weight of  $TiO_2$ . In a similar way the dispersant demand when using of two (or more?) dispersants can be determined by first measuring the lowest viscosity with one dispersant then adding the second immediately after to determine the final demand (Fig. 2).

### PIGMENT CROWDING AND SPACING<sup>3</sup>

Once the best dispersion and stabilisation of your  $TiO_2$  in the wet paint is achieved, all the work you have put in will now be tested as the paint dries. As the coating begins to dry the water evaporates and the film begins to shrink and coalesce. The loss of water leads to an increase in soluble salt concentration and this begins to reduce the effectiveness of any electrostatic stabilisation. In addition to the pigment flocculation, the shrinking film also pushes the various particles closer together, which, depending on your extender and binder choice will lead to various degrees of crowding (Fig. 3). The use of fine droplet size emulsions with average droplet sizes of between 0.7 and 1.2 $\mu m$  should prevent the crowding effect of the

**Fig. 3 Pigment flocculation and Crowding upon Drying**



**Fig. 3 Flocculazione e agglomerazione del pigmento durante l'essiccazione del film**

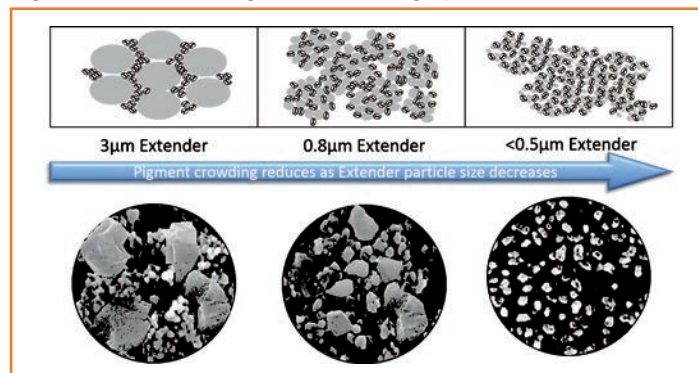


sotto-dosaggio. Per determinare il livello ottimale di disperdente necessario per disperdere i pigmenti e gli extenders si è soliti aggiungere disperdente ad una miscela di acqua e pigmento monitorando la viscosità del sistema. Piccole aggiunte incrementali di disperdente vengono fatte alla miscela base intervallate da brevi periodi di macinazione ad alta velocità e misura della viscosità. La procedura continua finché non vengono misurati tre punti di uguale viscosità o fino a quando la viscosità inizia a salire. Il punto di viscosità più bassa è l'indicazione della concentrazione di disperdente necessaria per quella combinazione di disperdente e pigmento. Normalmente la quantità risultante viene raddoppiata per ottenere il livello di disperdente attivo richiesto in formulazione. Questo raddoppio della concentrazione di disperdente tiene conto degli addensanti, del legante e degli additivi. In genere, una formulazione dovrebbe prevedere tra il 0,5 e l'1,0% di disperdente attivo sul peso di  $TiO_2$ . In modo analogo la quantità di disperdente quando si usano due (o più) disperdenti può essere determinata prima misurando la viscosità più bassa con un solo disperdente, quindi aggiungendo il secondo subito dopo per determinare la concentrazione finale (Fig. 2).

### AGGLOMERAZIONE E SPAZIATURA DELLE PARTICELLE DI PIGMENTO<sup>3</sup>

Una volta ottenuta la dispersione e stabilizzazione del  $TiO_2$  nel prodotto verniciante, il lavoro svolto sarà ora messo alla prova nella fase di essiccazione. In questa fase, l'acqua in cui è stato disperso il pigmento, evapora e il film comincia a formarsi. La perdita di acqua porta a un aumento della concentrazione di sale solubile

**Fig. 4 Schematic of Pigment Crowding by Extenders**



**Fig. 4 Schema dell'agglomerazione del pigmento con cariche**





emulsion on the pigment. Similarly, the selection of fine particle size extenders will help to reduce the crowding effect (Fig. 4), although it can be argued that they will have much less effect on the spacing of the TiO<sub>2</sub>.

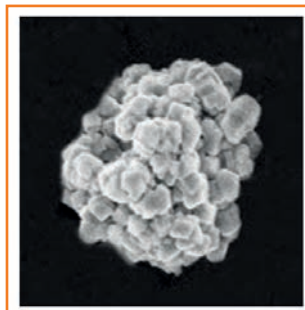
**COST EFFECTIVE OPACITY**

It is well established that for TiO<sub>2</sub> pigment to scatter light effectively not only does the particle size have to be carefully controlled (by the manufacturer) but also the dispersion and spacing between TiO<sub>2</sub> particles has to be optimised. Keeping the TiO<sub>2</sub> particles apart by roughly half the wavelength of the light you want to scatter will improve the scattering efficiency and give you the highest optical performance through scattering. For white paints, the optimum distance for TiO<sub>2</sub> particle to be separated by is around 280 nm (taking Green Light at 560nm as the approximate centre of the visible spectrum). Building-in this “spacing” is difficult, particularly in water based coatings where pigment flocculation occurs during the drying process. As describe above, the use of fine binders and extenders can help reduce crowding and perhaps improve spacing, but in the latter case any effect is likely to be random. The use of most functional and fine particle extenders will allow for reasonable reductions in TiO<sub>2</sub> content (given that some degree of inefficiency is present in the standard coating). Assuming optical and mechanical quality is to be maintained within reasonable levels then reductions of 3 to 10% in TiO<sub>2</sub> should be possible. Speciality dispersants and reactive polymers can, under certain conditions. Of course, once a formulation is “optimized” the potential for further reductions in TiO<sub>2</sub> using conventional methods is limited. However, one area not considered so far is alternative opacity pigments by FP Pigments which can partially reduce TiO<sub>2</sub> and retain the benefit of the functional additives in providing cost effective opacity.

**ENGINEERED COMPOSITE TECHNOLOGY  
FP PIGMENTS “OPACITY PIGMENT”**

As previously mentioned, the use of fine particle size

**Fig. 5 SEM and Schematic Representation of FP-Pigments Opacity Pigment**



**Fig. 5 Rappresentazione al SEM e Schematica di Pigmenti Coprenti FP-Pigments**



e questo inizia a ridurre l'efficacia di qualsiasi stabilizzazione elettrostatica.

Oltre alla flocculazione del pigmento, anche il processo di formazione del film costringe le varie particelle ad avvicinarsi il che, a seconda della scelta di cariche e del legante, porterà al fenomeno del “Crowding” o “Affollamento” (Fig. 3).

L'uso di emulsioni con dimensioni medie tra 0,7 e 1,2 µm dovrebbe prevenire l'effetto di affollamento dell'emulsione sul pigmento. Allo stesso modo contribuirà la selezione di cariche aventi granulometria fine (Fig. 4), anche se l'effetto sulla spaziatura del TiO<sub>2</sub> sarà molto inferiore.

**OTTIMIZZAZIONE DEI COSTI**

Per disperdere efficacemente la luce, la dimensione delle particelle del pigmento di TiO<sub>2</sub> e la loro spaziatura tra le particelle di TiO<sub>2</sub> nella miscela deve essere ottimizzata.

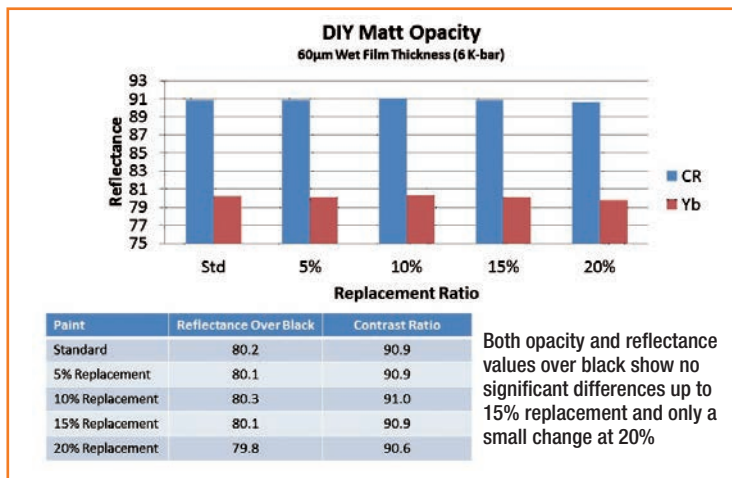
Se le particelle TiO<sub>2</sub> vengono distanziate di circa 1/2 lunghezza d'onda della luce che si desidera disperdere, l'efficienza di dispersione migliorerà e darà le prestazioni ottiche più alte.

Per le pitture bianche, la distanza ottimale per particella di TiO<sub>2</sub> è di circa 280 nm (considerando la luce verde a 560 nm come centro approssimativo dello spettro visibile). La realizzazione di questo "distanziamento" è difficile, soprattutto nei prodotti vernicianti a base d'acqua dove il

pigmento floccula durante il processo di essiccazione. L'uso di leganti e extenders fini può contribuire a ridurre l'affollamento e migliorare la spaziatura, ma in quest'ultimo caso è probabile che l'effetto distanziante sia casuale. L'uso di extenders funzionali a particelle fini consentirà una riduzione ragionevole del contenuto di TiO<sub>2</sub>.

Supponendo che la qualità ottica e meccanica sia mantenuta entro livelli ragionevoli, una riduzione dal 3 al 10% in TiO<sub>2</sub>

**Fig. 6 Typical Performance of FP-460 Opacity Pigment in a DIY Matt Paint**



**Fig. 6 Performance tipica del FP-460 in una pittura decorativa opaca per “fai da te”**



extenders can help to reduce crowding, but any spacing effect is likely to be random. One way of improving upon the random effect is to build-in the spacing through the use of a composite material. FP-Pigments produce such a composite (Fig. 5) based on TiO<sub>2</sub> pigment encapsulated within a calcium carbonate shell. This product has been designed to achieve a high degree of TiO<sub>2</sub> spacing within the particle which increases the scattering compared to a random blend of particles. There are multiple benefits from the use of these particles, first

Fig. 7 Comparison of loose blend with composite product

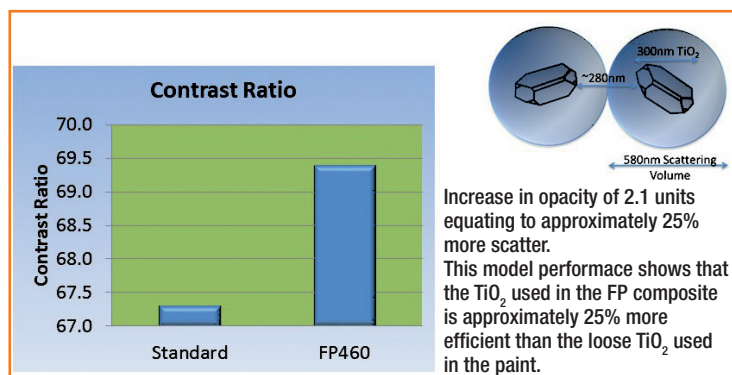


Fig. 7 Confronto tra pittura standard e miscela con prodotto composto



dovrebbe essere possibile.

Disperdenti speciali e polimeri reattivi possono contribuire a ridurre ulteriormente il TiO<sub>2</sub>. Naturalmente, una volta che una formulazione è stata "ottimizzata", il potenziale per ulteriori riduzioni di TiO<sub>2</sub> utilizzando metodi convenzionali è limitato. Tuttavia, un'area non considerata finora sono i pig-

menti alternativi di copertura FP Pigments, che possono ridurre parzialmente il TiO<sub>2</sub> in sinergia con gli additivi funzionali nel fornire opacità a costi contenuti.

Fig. 8 Reduction of the "Window" effect when using FP-Pigments compared to comparable sized extender

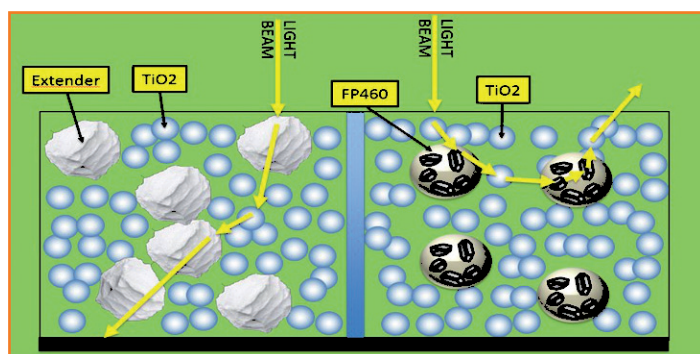


Fig. 8 Riduzione dell'effetto "Finestra" quando si usa FP-Pigments rispetto a un extender di dimensioni comparabili

and foremost is that its use is not exclusive, that is, you use the opacity pigment alongside the other products designed for cost effective opacity. In practical terms, the Opacity Pigment can be used to partially replace TiO<sub>2</sub> in a coatings formulation at levels between 5 and 30% depending on the formulation and application. (Example in Fig. 6). Used in alone or in combination with functional extenders, reactive polymers and speciality dispersants, FP-Pigments Opacity pigment functions in a number of ways:

- 1) TiO<sub>2</sub> contained within the Opacity Pigment has improved spacing compared to dry blends (Fig. 7).
- 2) The presence of TiO<sub>2</sub> in particle removes the "window" effect seen with extenders (Fig. 8).
- 3) Potential for improved dispersion and "spacing" due to a dilution effect – more particles removed than are put back.
- 4) The surface structure of the pigment introduces more

ENGINEERED COMPOSITE TECHNOLOGY  
FP PIGMENTI "PIGMENTI COPRENTI"

Come accennato in precedenza, l'utilizzo di "extenders" o cariche di dimensioni ridotte delle particelle può contribuire a ridurre l'affollamento del TiO<sub>2</sub>, ma l'effetto di spaziatura ottenuto è casuale.

Un modo per migliorare l'effetto casuale è regolare la distanza attraverso l'utilizzo di un materiale composto progettato per questo scopo.

FP-Pigments produce un tale composto (Fig. 5) basato su pigmento TiO<sub>2</sub> incapsulato all'interno di un guscio di carbonato di calcio.

Questo prodotto è stato progettato per ottenere un elevato grado di spaziatura TiO<sub>2</sub> all'interno della particella che aumenta la dispersione rispetto a una miscela casuale di particelle.

Fig. 9 Use of both a functional extender and FP-Pigments Opacity Pigment to reduce TiO<sub>2</sub> and improve formulation costs

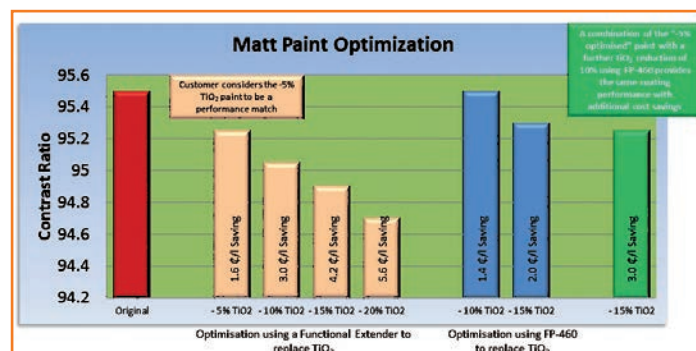


Fig. 9 Utilizzo di un extender funzionale e di un prodotto FP-Pigments per ridurre il TiO<sub>2</sub> e migliorare i costi di formulazione



surface reflection through diffuse scatter and air entrapment at surface.

The unique combination of this multiple functionality coupled with other proprietary technology built into the FP-Pigment composite enables the Opacity Pigment to be used in formulations that have already been optimized, making it a "Solution Multiplier" in terms of potential cost effective opacity (Fig. 9).

### CONCLUSION

Utilizing the extenders, both filler and functional, correctly can help to reduce the pigment crowding and improve coating performance.

One thing is for sure, the drive towards reducing formulation costs whilst maintaining product performance remains a key driver for the formulation chemist. Building on existing optimisation work carried out during the last TiO<sub>2</sub> shortage requires new ideas and materials. FP-Pigments provide one such solution with their Opacity Pigments as the company novel approach of "encapsulated" TiO<sub>2</sub> has been proven commercially to provide TiO<sub>2</sub> savings of between 5% and 20%. Working alongside, and often in synergy with, existing functional extenders the potential for a further reduction in TiO<sub>2</sub> levels of between 5% and 15% can be possible. Titanium Dioxide pigment is by far the most effective white pigment for producing opacity and there is no alternative to TiO<sub>2</sub> if you want the highest performance levels, however we can use it more efficiently. FP-Pigments' products are distributed in Italy by S.I.R.I. Spa.

### REFERENCES

1. Dietz, P. F. "The Effect of Fine-Particle-Size Extenders and Entrapped Air on TiO<sub>2</sub> in Emulsion Paint." Paint Coat, Ind., 9 2 (2003).
2. The Rheology Handbook: For Users of Rotational and Oscillatory Rheometers By Thomas G. Mezger, Vincentz Network GmbH & Co KG, 2006, pp 199.
3. Braun, J. H., "Crowding and Spacing of Titanium Dioxide Pigments." J. Coat. Technol., 60 (758) 67 (1988).
4. TiO<sub>2</sub> Scattering Optimization and Not-In-Kind Opacity Alternatives. Dr. Michael Diebold, Robert Kwoka, David Mukoda, DuPont Titanium Technologies, USA
5. Stewart, D, "'An End to Overcrowding: Hydrous Kaolin Optimizes Paint Opacity by Improving TiO<sub>2</sub> Spacing." Eur. Coat. J., 5 178 (2007).
6. Denis Ruhlmann Ph.D. and Mehdi Bouzid, Exploring Next-Generation Methods in TiO<sub>2</sub>.

FP Pigments products in Italy are distributed by S.I.R.I. Spa.



Ci sono molti vantaggi derivanti dall'utilizzo di queste particelle, innanzitutto che il suo utilizzo non è esclusivo, cioè si utilizza il pigmento di opacità accanto agli altri prodotti progettati per un'ottima opacità economica. In termini pratici, il Pigmento Coprente può essere usato per sostituire parzialmente TiO<sub>2</sub> in una formulazione per prodotti vernicianti a livelli compresi tra il 5 e il 30% a seconda della formulazione e dell'applicazione (esempio nella Fig. 6). Utilizzato da solo o in combinazione con extenders funzionali, polimeri reattivi e disperdenti speciali, il pigmento coprente FP-Pigments funziona in diversi modi:

- 1) Il TiO<sub>2</sub> contenuto all'interno del Pigmento coprente ha una spaziatura migliorata rispetto alle soluzioni solide (Fig. 7).
- 2) La presenza di TiO<sub>2</sub> in particelle rimuove l'effetto "finestra" visto con gli extenders (Fig. 8).
- 3) Possibilità di migliorare la dispersione e la "spaziatura" dovuta a un effetto di diluizione - più particelle rimosse rispetto a quelle riportate.
- 4) La struttura superficiale del pigmento consente maggior riflessione superficiale attraverso diffusione della luce e inclusione d'aria alla superficie

La combinazione unica di queste funzionalità multiple combinata con altre tecnologie proprietarie integrate nel composito FP-Pigments consente di utilizzare i pigmenti coprenti in formulazioni già ottimizzate, offrendo un'efficace coprenza a costi ottimizzati (Fig. 9).

### CONCLUSIONI

Utilizzare correttamente gli extenders, sia riempitivi che funzionali, può ridurre il fenomeno di "affollamento" del pigmento e migliorare le prestazioni del prodotto verniciante. Una cosa è certa, la spinta verso una riduzione dei costi di formulazione, mantenendo le prestazioni del prodotto, rimane un compito chiave per il formulatore.

Oltre ai lavori di ottimizzazione esistenti svolti durante l'ultima carenza di disponibilità di TiO<sub>2</sub> per massimizzare il risparmio e la sostenibilità dei propri prodotti c'è bisogno di nuove idee e materiali.

FP-Pigments fornisce una soluzione. Il nuovo approccio al TiO<sub>2</sub> "incapsulato" di FP-Pigments fornisce risparmi provati di TiO<sub>2</sub> compresi tra il 5% e il 20%.

Lavorando in sinergia con gli extenders funzionali esistenti, è possibile avere un'ulteriore riduzione dei livelli di TiO<sub>2</sub> compresi tra il 5 e il 15%. Il pigmento di TiO<sub>2</sub> è di gran lunga il pigmento bianco più efficace per generare coprenza e non esistono alternative se si desidera ottenere i più alti livelli di prestazioni. Tuttavia lo si può usare in modo più efficiente.

I prodotti di FP Pigments sono distribuiti in Italia da S.I.R.I. Spa.